

# CuGaS<sub>2</sub> 結晶のストイキオメトリからのずれと光学的特性

大 家 明 広\*・矢 木 正 和\*\*・飯 田 誠 之\*

Optical studies of off-stoichiometry of CuGaS<sub>2</sub> crystals

Akihiro OOE, Masakazu YAGI and Seishi IIDA

PAS and photoluminescence studies were made for various undoped and Zn-doped CuGaS<sub>2</sub> crystals prepared by Iodine transport method. The results are discussed in terms of growth and heat-treating conditions which are considered to govern the stoichiometry of the crystals. The PAS spectrum consists of the band-to-band absorption and a broad band absorption extending from 550 to 800 nm. The latter PA signal is large for crystals having a high possibility of existence of Ga vacancies and small or non-existent for Zn-doped crystals and crystals heat-treated under saturated Ga vapor at growth temperature. This signal corresponds to the absorption which was reported by several authors and is believed to be related to some kind of off-stoichiometry of the crystal. These results seem to indicate that this off-stoichiometry giving the PA signal mentioned above is due to Ga vacancy. The photoluminescence appeared at 1.44 eV for crystals heat-treated under saturated Ga vapor. This emission was not detected for crystals having a high possibility of existence of Ga vacancies. These results suggest a possible relation to Cu vacancies as the origin of this emission.

**Key words:** CuGaS<sub>2</sub>/ Off-stoichiometry/Vacancy/ PAS/ Photoluminescence

## 1. はじめに

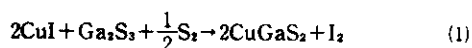
CuGaS<sub>2</sub>は、室温で2.43 eVのバンドギャップをもち、p型導電性を示す半導体であり、緑色LEDや半導体レーザーのp型材料への応用の可能性をもっている。しかし、CuGaS<sub>2</sub>は三元化合物であるうえに、複雑なカルコパイライト構造<sup>1)</sup>をしているので、空孔などの格子欠陥ができやすく、ストイキオメトリックな結晶は得にくい。そして、たとえば、結晶の色について、黒色、緑色、黄色、橙色、赤色などが報告されているが<sup>1),2),3)</sup>、これらの色の違い、すなわち光学的特性の違いは、ストイキオメトリからのずれによると考えられている。

CuGaS<sub>2</sub>を発光素子に応用するためには、ストイキオメトリからのずれ(格子欠陥)と光学的特性との関係を明らかにする必要がある。今回は、成長条件の異なる結晶などのPASスペクトルやフォトルミネッセンスを比較し、Ga空孔やCu空孔と光学的特性との関係を検討したので報告する。

## 2. 結晶成長と測定

### 2.1 結晶成長

実験に用いた結晶は、すべてヨウ素輸送法<sup>4)</sup>によって作製した。成長条件は、石英アンプルの形状が内径12 mm、長さ150 mm、封入時の真空度は $4 \times 10^{-6}$  Torr程度、温度は原料側約900°C、成長側約700°C、期間は3~4日間である。原料の仕込量はTable 1に示す。No.81-4の結晶は小黒<sup>5)</sup>が作製したものであり、Gaの一部をZnでおきかえて仕込んでいるNo. S 30729-2の結晶(CuGa<sub>0.988</sub>Zn<sub>0.012</sub>S<sub>2</sub>:仕込組成)は川口<sup>6)</sup>が作製したものである。No.860225-1の結晶は、No.81-4の結晶に比べてヨウ素の仕込量が少ないが、これは、ヨウ素輸送法で結晶が成る反応は次式で表わされると考えられているので、<sup>1)</sup>



ヨウ素の仕込量を少なくすることによってCuの輸送を抑制し、No.81-4の結晶よりGa-richの結晶を作製しようと試みたものである。ただし、この報告では、Ga-richとは、Ga格子間原子、あるいはCu空孔が結晶の光学的

原稿受付: 昭和61年4月1日

\* 長岡技術科学大学電気系

\*\* 同、現在ネッスル株式会社

Table 1 Preparation conditions.

Sample No.	Sample	Charges
81-4	brown CuGaS <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> S 0.0025mol Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 0.0025mol I 425mg 25mg/cc
S30729-2	brown CuGa <sub>0.985</sub> Zn <sub>0.015</sub> S <sub>2</sub>	Cu 318mg 0.005mol Ga 343mg 0.00493mol Zn 5mg 0.00007mol S 321mg 0.01mol I 425mg
860225-1	yellow green CuGaS <sub>2</sub>	Cu 0.004mol CuI 0.001mol < Cu 64mg I 127mg Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 0.0025mol S 0.0025mol

特性に影響を及ぼす程度に存在する状態という意味で用い、Cu-rich とは、Cu 格子間原子、あるいは Ga 空孔が光学的特性に影響を及ぼす程度に存在する状態という意味で用いている。

ヨウ素は、飽和蒸気圧がたいへん高く、真空封入時にポンプで引き出されて減少する可能性があるため、それを防ぐために、No.860225-1 では CuI の形で仕込んだ。

それぞれの結晶の色は、No.81-4 が暗いあめ色、No. S 30729-2 は明るいあめ色、No.860225-1 は透明感のある黄緑色である。

なお、測定には、(Table 1 には示していないが) No. 81-4 の結晶と同じ仕込量で作製した結晶 (No.860301-3) を Ga 雰囲気中で熱処理したものも用いた。熱処理は、結晶を飽和蒸気圧に達するのに十分な量の Ga とともに  $4 \times 10^{-6}$  Torr 程度の真空度で封入し、700°C で 4 日間行なった。No.860301-3 の結晶の色は、熱処理前が暗いあめ色、熱処理後は赤色である。

## 2.2 測定

Fig. 1 に PAS (光音響分光法) の測定系を示す<sup>6)</sup>。Xe ランプの出力は 75 W、グレーティング分光器の分解能 (PAS スペクトルの分解能) は 35 nm である。また、マイクロホンとロックインアンプとの整合をとるために、ロックインアンプ用トランスを挿入している。チョッパーの周波数は、この系で PA Signal が最大となる 140 Hz を用いた。

フォトルミネッセンスは、励起光源として超高圧 Hg ランプ (出力 100 W、波長 365 nm) を用い、液体窒素温度 (77 K) で測定した。測定系は、小黒らの報告<sup>7)</sup>および本多らの報告<sup>8)</sup>と同じであり、分解能は 3.2 nm である。

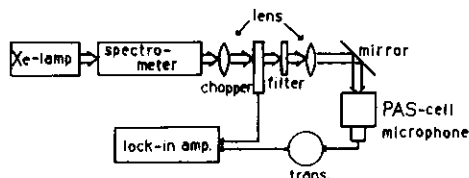


Fig. 1 Schematic arrangement of apparatus for Photo Acoustic Spectroscopy.

## 3 結果

### 3.1 PAS スペクトル

Fig. 2 に、あめ色の CuGaS<sub>2</sub> (No.81-4) と黄緑色の CuGaS<sub>2</sub> (No.860225-1) の PAS スペクトルを示す。CuGaS<sub>2</sub> の室温でのバンドギャップ 2.43 eV (510 nm) より短波長側では PA Signal が高く、長波長側では PA Signal が低いことがわかる。510 nm より短波長側の Signal は、バンド間の吸収に対応するものであり、我々は、510 nm から長波長側の領域の Signal について検討するつもりである。Fig. 2 では、550~800 nm の領域の PA Signal は、あめ色結晶に比べて黄緑色結晶の方が低くなっている。

Fig. 3 に、あめ色結晶 (No.860301-3) の Ga 熱処理前後の PAS スペクトルを、また、Fig. 4 には、あめ色 CuGaS<sub>2</sub> (No.81-4) と CuGa<sub>0.985</sub>Zn<sub>0.015</sub>S<sub>2</sub> (No. S 30729-2) の PAS スペクトルを示す。Fig. 3 では、熱処理前の結晶に比べて Ga 熱処理後の結晶の方が、また、Fig. 4 では、あめ色 CuGaS<sub>2</sub> に比べて CuGa<sub>0.985</sub>Zn<sub>0.015</sub>S<sub>2</sub> の方が、550~800 nm の領域の Signal が低い。

### 3.2 フォトルミネッセンス

Fig. 5, 6 にあめ色結晶 (No.860301-3) とそれを Ga 熱処理した結晶のフォトルミネッセンスを、また、Fig. 7 には、黄緑色結晶のフォトルミネッセンスを示す。あめ色結晶に見られる 2.25 eV 付近の緑色発光が、Ga 熱処理後の結晶や黄緑色結晶には見られない。また逆に、あめ色結晶には見られない 1.44 eV 付近の発光が、Ga 熱処理後の結晶や黄緑色結晶には現われており、さらに、その発光は、Ga 熱処理後の結晶の方が黄緑色結晶よりブロードである。なお、黄緑色結晶には、2.488 eV (498 nm) に弱い発光も見られる。

## 4. 検 討

### 4.1 PAS スペクトル

Fig. 2~4 では、550~800 nm の領域の PA Signal は、あめ色 CuGaS<sub>2</sub> に比べて、黄緑色 CuGaS<sub>2</sub> や Ga 熱処理した CuGaS<sub>2</sub>、そして CuGa<sub>0.985</sub>Zn<sub>0.015</sub>S<sub>2</sub> の方が低かった。この領域では、小黒<sup>4)</sup>があめ色 CuGaS<sub>2</sub> で領域全体

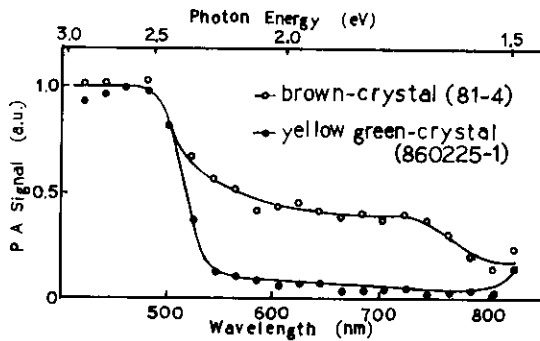


Fig. 2 PAS spectra of brown and yellow green CuGaS<sub>2</sub> crystals.

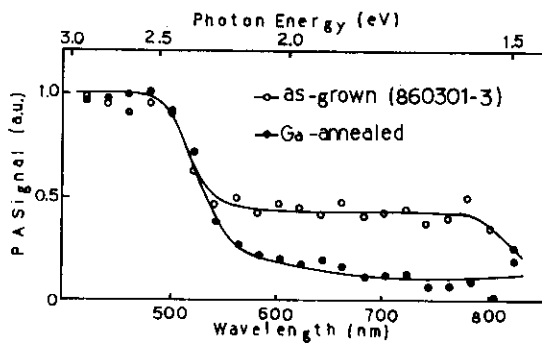


Fig. 3 PAS spectra of as-grown and Ga-annealed CuGaS<sub>2</sub> crystals.

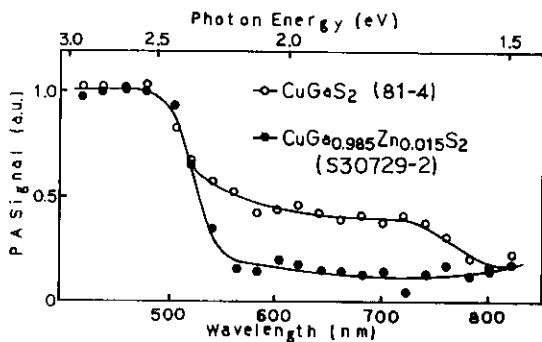


Fig. 4 PAS spectra of brown CuGaS<sub>2</sub> and CuGa<sub>0.985</sub>Zn<sub>0.015</sub>S<sub>2</sub> crystals.

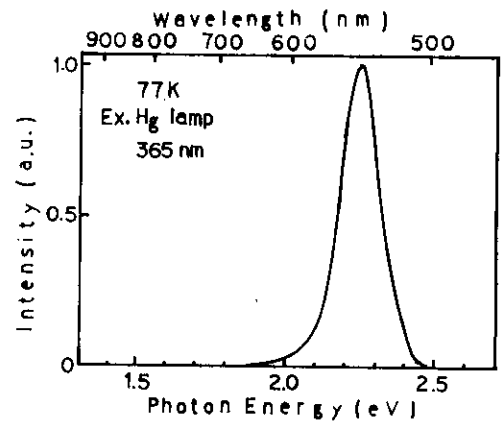


Fig. 5 Photoluminescence of a brown CuGaS<sub>2</sub> crystal (860301-3).

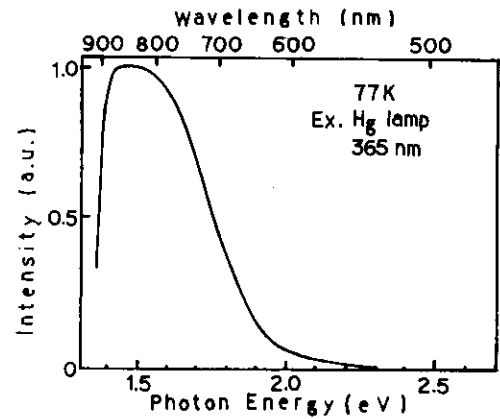


Fig. 6 Photoluminescence of a Ga-annealed CuGaS<sub>2</sub> crystal.

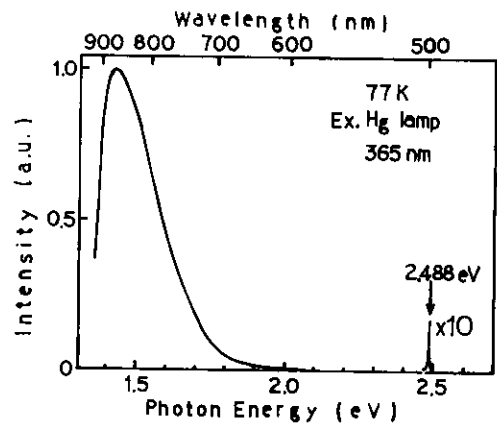


Fig. 7 Photoluminescence of a yellow green CuGaS<sub>2</sub> crystal (860225-1).

にわたるブロードな光学吸収バンドを観測しており、700°C, 3.5 atm の S 熱処理 (飽和蒸気圧は約 20 atm) でさらに顕著になると報告している (Fig. 8)。この領域には、Fe による吸収が存在するという報告<sup>9)</sup>もあるが、小黑は、吸収係数の大きさから推定される量の Fe を EPMA 分析や蛍光分光分析からは検出していない<sup>4)</sup>。Yamamoto ら<sup>2)</sup>も、小黑と同様の吸収バンドを観測しているが、彼らは、Cu<sub>2</sub>S-rich の条件で作製した黒色結晶でそれが顕著であり、また Fe<sup>3+</sup> ESR 線は観測されないの

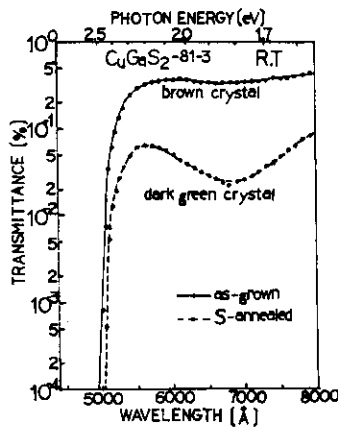


Fig. 8 Transmission spectra of as-grown and S-annealed CuGaS<sub>2</sub> crystals (by Y. Oguro).

で、その吸収バンドはストイキオメトリからのずれによるものであろうと報告している。これらのことから、小黑があめ色 CuGaS<sub>2</sub> で観測した吸収バンドは、Ga 空孔か S 空孔に関係していると思われる。今回、結晶による Signal の差が観測された 550~800 nm の領域の PAS スペクトルは、このストイキオメトリからのずれによる吸収バンドに対応していると考えられ、4.3 で詳しく述べるが、Cu-rich のあめ色結晶で Signal が高く、また、ほぼストイキオメトリに近いと思われる黄緑色結晶や Ga 熱処理した結晶で Signal が低いことから、この吸収が Ga 空孔に関係したものであると考えられる。

CuGa<sub>0.985</sub>Zn<sub>0.015</sub>S<sub>2</sub> については、川口ら<sup>5)</sup>は、Zn の一部が Ga サイトに入っていると考えられると報告しており、上述の領域の PA Signal が低いことと矛盾しない。Zn を添加したこの結晶の色が、Cu-rich と思われる CuGaS<sub>2</sub> (後述) とほぼ同じあめ色なのは、組成的には Cu-rich だからであろう。

#### 4.2 フォトルミネッセンス

Fig. 5 に見られる緑色発光は、ピークエネルギーが 2.25 eV, 半値幅は 0.15 eV である。これは、川口<sup>10)</sup>が Ga

空孔と S 空孔による DA ペア発光であろうと報告しているものとピークエネルギー、半値幅ともに一致しており、同一のものと考えられる。あめ色結晶で Ga 空孔に関係した DA ペア発光が現われ、Ga 熱処理した結晶や黄緑色結晶では現われていないことは、PAS スペクトルの結果と矛盾しない。

Fig. 6 に見られる赤外発光は、Fig. 7 の赤外発光よりブロードである。Höbler ら<sup>11)</sup>は、Ga の過剰によって 1.7~1.8 eV の領域に半値幅 0.3 eV の発光が現われることを報告しているが、Ga 熱処理した結晶に見られる赤外発光が、黄緑色結晶に見られる赤外発光と Höbler らの報告している発光が重なったものか、それとも黄緑色結晶に見られる赤外発光が単にブロードになったものかは、現在のところわからない。

Fig. 7 に見られる赤外発光は、ピークエネルギー 1.44 eV, 半値幅 0.22 eV であり、小黑ら<sup>8)</sup>が報告しているピークエネルギー 1.45 eV, 半値幅 0.227 eV の発光に近い。この付近に現われる発光についての報告はほかにはないので、黄緑色結晶に見られる赤外発光は、小黑らの報告したものと同じであると思われるが、小黑らは、その発光をあめ色結晶で観測しており、我々のあめ色結晶 (No. 860301-3) では観測されていないことと矛盾している。この発光について、小黑<sup>8)</sup>は、あめ色結晶では観測されるが暗緑色結晶では観測されないと報告している。4.3 に述べるように、黄緑色の結晶はほぼストイキオメトリック、あめ色の結晶はやや Cu-rich、暗緑色の結晶はかなり Cu-rich と考えられるが、この赤外発光が、小黑のあめ色結晶や Ga 熱処理した結晶、そして黄緑色結晶に見られることから、Cu 空孔に関係している可能性がある。

なお、Fig. 7 に見られる弱い緑色発光は、ピークエネルギーが 2.488 eV (498 nm) であり、Bardeleben ら<sup>12)</sup>が報告しているピークエネルギー 2.486 eV (498.6 nm) の束縛励起子発光と同一のものであると考えられる。

#### 4.3 ストイキオメトリからのずれと結晶の色

CuGaS<sub>2</sub> 結晶の色に関して、Shay ら<sup>3)</sup>は、融液成長法により得た結晶について、その格子定数から、緑色結晶はストイキオメトリックで橙色結晶は Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-rich であると報告しており、一方 Yamamoto ら<sup>2)</sup>は、ヨウ素輸送法による結晶について、成長条件と反射スペクトルとの対応から、黒色結晶は Cu<sub>2</sub>S-rich、赤色結晶は Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-rich で、黄色結晶がこれらのうちで最もストイキオメトリに近いと報告している。これらの報告と、今回、あめ色結晶を Ga 熱処理して赤色結晶を得たこと、また CuGaS<sub>2</sub> の室温でのバンドギャップが 2.43 eV (510 nm) であること

などを考え合わせると、透明感のある緑色結晶が最もストイキオメトリに近く、Ga-richの程度が高くなるにしたがって、黄色、橙色、赤色になると考えられる。黄緑色結晶はややGa-richではあるがほぼストイキオメトリックでありあめ色結晶は、ヨウ素の仕込量が黄緑色結晶の場合より多いのでヨウ素輸送法の反応式(1)から考えて、Cu-richであると思われる。しかし、小黑<sup>4)</sup>は、あめ色結晶をS熱処理してGa空孔に関係した吸収が顕著な暗緑色結晶を得たと報告しており(Fig. 8)、あめ色結晶は、暗緑色結晶や黒色結晶に比べて、Ga空孔が少ない、つまりCu-richの程度がわずかであると考えられる。

## 5. 結 論

あめ色CuGaS<sub>2</sub>、黄緑色CuGaS<sub>2</sub>、Ga熱処理した赤色CuGaS<sub>2</sub>、そしてGaの一部をZnでおきかえて仕込んで作製したCuGa<sub>0.985</sub>Zn<sub>0.015</sub>S<sub>2</sub>について、PASスペクトルとフォトルミネッセンスを測定し比較した。550~800 nmの領域には、ストイキオメトリからのずれによると考えられる光学吸収バンドが報告されているが<sup>2),4)</sup>、測定したPASスペクトルを比較すると、この領域のPA Signalは、Cu-richのあめ色結晶より、ストイキオメトリに近い黄緑色結晶やGa-richの赤色結晶、そしてCuGa<sub>0.985</sub>Zn<sub>0.015</sub>S<sub>2</sub>の方が低かった。したがって、上述の光学吸収バンドは、Ga空孔に関係したものであると考えられる。

フォトルミネッセンスの比較では、Ga空孔に関係あると報告されている<sup>10)</sup>ピークエネルギー2.25 eV、半値幅0.15 eVのDAペア発光が、Cu-richのあめ色結晶にのみ見られた。この結晶のPASスペクトルは、上述のGa空孔に関係した吸収に対応していると考えられる領

域で、ほかの結晶に比べてSignalが高く、PASスペクトルとフォトルミネッセンスとの対応があった。また、黄緑色結晶や赤色結晶に見られる赤外発光については、Cu空孔が存在している可能性の高い結晶に見られるので、Cu空孔に関係している可能性がある。

## 6. 謝 辞

本研究で、結晶成長における石英細工を御指導いただいた電気系技官の片桐さんに感謝します。また、本報告作成にあたって、たいへん助力してくれた本研究室の倉持君と神津君に感謝します。

## 参 考 文 献

- 1) 田中省作, 川見繁, 小林洋志, 笹倉博: 応用物理 46 840 (1977).
- 2) Nobuyuki Yamamoto, Noburo Tohge and Takeshi Miyauchi: Jpn. J. Appl. Phys. 14 192 (1975).
- 3) J. L. Shay, P. M. Bridenbaugh and H. M. Kasper: J. Appl. Phys. 45 4491 (1974).
- 4) 小黑洋一: 長岡技科大修士論文 (1982).
- 5) 川口浩, 稲垣積, 飯田誠之: 長岡技科大研究報告 第6号 1 (1984).
- 6) 矢木正和: 長岡技科大課題研究報告 (1986).
- 7) 小黑洋一, 飯田誠之: 長岡技科大研究報告 第3号 37 (1981).
- 8) 本多仁, 小黑洋一, 飯田誠之: 長岡技科大研究報告 第4号 13 (1982).
- 9) Teruo Teranishi, Katsuaki Sato and Kenichi Kondo: J. Phys. Soc. Japan 36 1618 (1974).
- 10) 川口浩: 長岡技科大修士論文 (1985).
- 11) H. J. Höbner, G. Kühn and A. Tempel: J. Crystal Growth 53 451 (1981).
- 12) J. Von Bardeleben, B. Meyer, A. Goltzene and C. Schwab: Journal De Physique 35 C 3-165 (1974).